

PCT

WORLD ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



4

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>C09B 67/40, C09D 11/00</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/29783</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juni 1999 (17.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07499  (22) Internationales Anmeldedatum: 21. November 1998 (21.11.98)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 197 54 025.2 5. Dezember 1997 (05.12.97) DE  (71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). SIEGEL, Bernd [DE/DE]; Frankenstrasse 18, D-67166 Otterstadt (DE). BACH, Volker [DE/DE]; Lincolnstrasse 24, D-67434 Neustadt (DE). HERRMANN, Manfred [DE/DE]; Parkstrasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE). KÖNIG, Günther [DE/DE]; Leiningerstrasse 20, D-67133 Maxdorf (DE). SENS, Rüdiger [DE/DE]; Faselwiese 15, D-67069 Ludwigshafen (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
<p>(54) Title: DYE PREPARATIONS CONTAINING AZO DYES  (54) Bezeichnung: FARBSTOFFZUBEREITUNGEN, ENTHALTEND AZOFARBSTOFFE  (57) Abstract</p> <p>The invention relates to dye preparations containing the following in relation to the weight of the preparation: 0.1 to 30 wt.% of one or more dyes from the category of mono- or polyazo dyes containing no acid groups, 0.1 to 20 wt.% of a dispersing agent with a base consisting of an arylsulphonic acid-formaldehyde condensation product or 0.1 to 20 wt.% of a water-soluble dispersing agent with an oxalkylated phenol base, and optionally, water. The invention also relates to the use of the inventive dye preparations as inks in ink-jet processes and for textiles sublimation-transfer pressing.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe aus der Klasse der Mono- oder Polyazofarbstoffe, die keine sauren Gruppen aufweisen, 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts oder 0,1 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Dispergiermittels auf Basis von oxalkylierten Phenolen und gegebenenfalls Wasser, sowie ihre Verwendung als Tinten im Ink-Jet-Verfahren und für den textilen Sublimations-Transferdruck.</p>			

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

**Farbstoffzubereitungen, enthaltend Azofarbstoffe****Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe aus der Klasse der Mono- oder Polyazofarbstoffe, die keine sauren Gruppen aufweisen, 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts oder 0,1 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Dispergiermittels auf Basis von oxalkylierten Phenolen und gegebenenfalls Wasser, sowie ihre Verwendung als Tinten im Ink-Jet-Verfahren und für den textilen Sublimations-Transferdruck.

Aus der EP-A-655 527 sind bereits Farbstoffzubereitungen, enthaltend Dispersionsfarbstoffe und spezielle Dispergiermittel, bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Farbstoffzubereitungen, enthaltend Mono- oder Polyazofarbstoffe, bereitzustellen. Die neuen Farbstoffzubereitungen sollten sich vorteilhaft für die Anwendung im Ink-Jet-Verfahren sowie beim textilen Sublimations-Transferdruck eignen.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Farbstoffzubereitungen gefunden.

Geeignete Mono- oder Polyazofarbstoffe sind an sich bekannt und in großer Zahl beschrieben, z.B. in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. VI, Academic Press, New York, London, 1972.

Von besonderer Bedeutung sind Azofarbstoffe, insbesondere Monoazofarbstoffe, mit einer Diazokomponente, die sich von einem Anilin oder von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableitet, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann.

Wichtige Monoazofarbstoffe sind beispielsweise solche, deren Diazokomponente sich z.B. von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Oxadiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothio-

2

phen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe ableitet.

Besonders zu nennen sind solche Diazokomponenten, die von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Thiophen-, Pyrazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Thiadiazol-, Benzthiophen-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe stammen.

Von Bedeutung sind weiterhin Azofarbstoffe, insbesondere Monoazofarbstoffe, mit einer Kupplungskomponente aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Aminothiazol-, Diaminopyridin- oder Hydroxypyridonreihe.

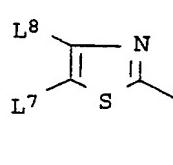
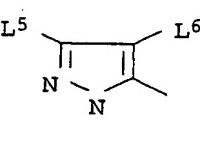
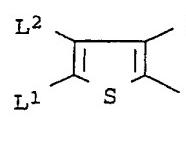
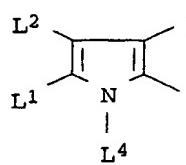
Von besonderer Bedeutung sind Monoazofarbstoffe der Formel I



in der

D für einen Rest der Formel

3

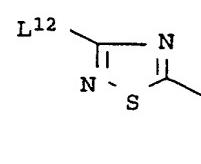
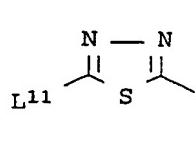
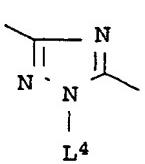
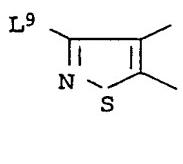


(IIIa)

(IIIb)

(IIIc)

(IIId)

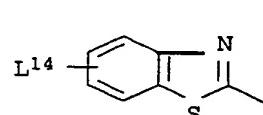
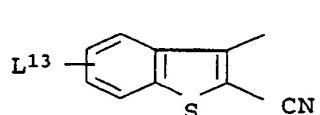
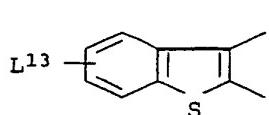


(IIIe)

(IIIf)

(IIIg)

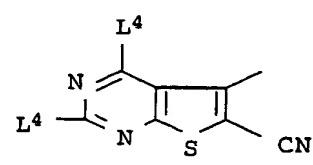
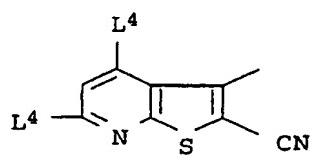
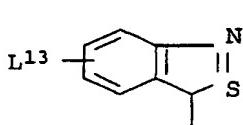
(IIIf)



(IIIi)

(IIIj)

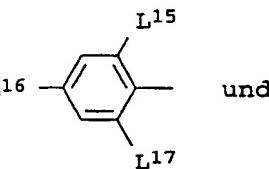
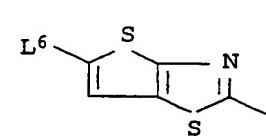
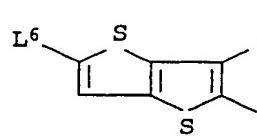
(IIIk)



(IIIl)

(IIIm)

(IIIn)



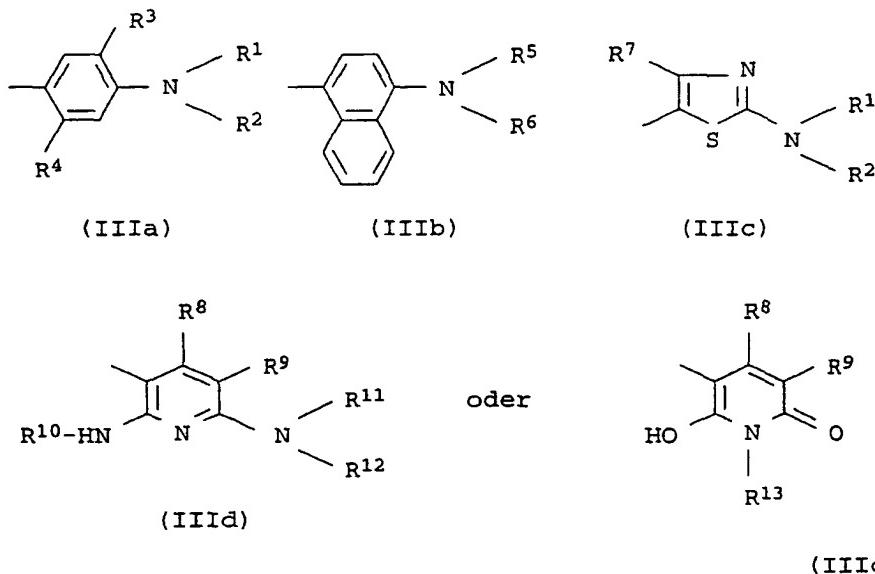
(IIIo)

(IIIp)

(IIIq)

K für einen Rest der Formel

## 4



stehen, worin

- L<sup>1</sup> Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T die Bedeutung von Hydroxyimino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyimino oder eines Restes einer CH-aciden Verbindung besitzt,
- L<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen, Hydroxy, Mercapto, gegebenenfalls durch Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl,
- L<sup>3</sup> Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl oder Nitro,
- L<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Phenyl,
- L<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Phenyl,
- L<sup>6</sup> Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, Thiocyanato oder Halogen,
- L<sup>7</sup> Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T die oben genannte Bedeutung besitzt,

## 5

- L<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Cyano, Halogen, gegebenenfalls durch Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl,
- L<sup>9</sup> Cyano, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Thienyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthienyl, Pyridyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylpyridyl,
- L<sup>10</sup> Phenyl oder Pyridyl,
- L<sup>11</sup> Trifluormethyl, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Dialkylamino,
- L<sup>12</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl, 2-Cyanoethylthio oder 2-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl)ethylthio,
- L<sup>13</sup> Wasserstoff, Nitro oder Halogen,
- L<sup>14</sup> Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Nitro oder Halogen,
- L<sup>15</sup>, L<sup>16</sup> und L<sup>17</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig von einander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl,
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl,
- R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy,
- R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl-amino, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoylamino oder Benzoylamino,
- R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,

R<sup>7</sup> Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Thienyl,

R<sup>8</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,

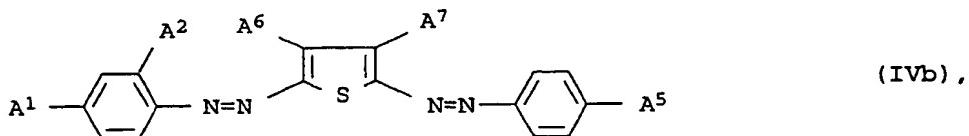
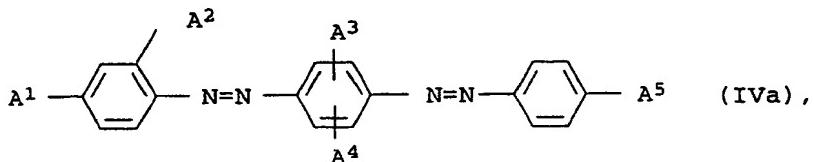
R<sup>9</sup> Cyano, Carbamoyl oder Acetyl,

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig von einander jeweils gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, das durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,

C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, und

R<sup>13</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten.

Von besonderer Bedeutung sind auch Disazofarbstoffe der Formel IVa oder IVb



in der

A<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Nitro,

A<sup>2</sup> Wasserstoff oder Cyano

A<sup>3</sup> und A<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy,

A<sup>5</sup> Wasserstoff, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Amino oder gegebenenfalls durch Cyano substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Mono- oder Dialkylamino,

A<sup>6</sup> Wasserstoff, Methyl oder Chlor und

A<sup>7</sup> Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl bedeuten.

Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl- oder Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenylgruppen auftreten, können als Substituenten z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Brom, Nitro oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy in Betracht kommen. Die Phenylreste weisen dabei in der Regel 1 bis 3 Substituenten auf.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkylgruppen auftreten, können als Substituenten, sofern nicht anders vermerkt, z.B. Hydroxy, Cyclohexyloxy, Phenoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyloxy, Cyano, Cyclohexyl oder Phenyl in Betracht kommen. Die Alkylreste weisen dabei in der Regel 1 oder 2 Substituenten auf.

Reste L<sup>2</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup>, L<sup>11</sup>, L<sup>12</sup>, L<sup>15</sup>, L<sup>16</sup>, L<sup>17</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>3</sup> und A<sup>4</sup> sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl oder 2-Methylpentyl.

Reste L<sup>9</sup> sind weiterhin z.B. Benzyl oder 1- oder 2-Phenylethyl.

Reste L<sup>2</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> und L<sup>11</sup> sind weiterhin z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Hexylthio, Benzylthio oder 1- oder 2-Phenylethylthio.

Reste L<sup>2</sup> und L<sup>8</sup> sind weiterhin z.B. Phenylthio, 2-Methylphenylthio, 2-Methoxyphenylthio oder 2-Chlorphenylthio.

Reste A<sup>5</sup> sind, wie weiterhin auch Reste L<sup>2</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>15</sup>, L<sup>16</sup>, L<sup>17</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>3</sup> und A<sup>4</sup>, z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy oder 2-Methylpentyloxy.

Reste L<sup>6</sup> sind, wie weiterhin auch Reste L<sup>2</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>13</sup>, L<sup>14</sup>, L<sup>15</sup>, L<sup>16</sup> und L<sup>17</sup>, z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

Reste L<sup>7</sup> sind, wie weiterhin auch Reste L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>15</sup>, L<sup>16</sup>, L<sup>17</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup>, z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Isobutylsulfonyl sec-

Butylsulfonyl, Pentylsulfonyl, Isopentylsulfonyl, Neopentylsulfonyl, Hexylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Methylphenylsulfonyl, 2-Methoxyphenylsulfonyl oder 2-Chlorphenylsulfonyl.

Reste L<sup>3</sup> und A<sup>7</sup> sind, wie weiterhin auch Reste L<sup>6</sup>, L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>14</sup>, L<sup>15</sup>, L<sup>16</sup> und L<sup>17</sup>, z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl oder sec-Butoxycarbonyl.

Reste L<sup>2</sup> und L<sup>8</sup> sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethoxy, 2-Ethoxyethoxy, 2- oder 3-Methoxypropoxy, 2- oder 3-Ethoxypropoxy, 2- oder 4-Methoxybutoxy, 2- oder 4-Ethoxybutoxy, 5-Methoxypentyloxy, 5-Ethoxypentyloxy, 6-Methoxyhexyloxy, 6-Ethoxyhexyloxy, Benzyloxy oder 1- oder 2-Phenylethoxy.

Reste A<sup>5</sup> sind weiterhin z.B. Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Pentylamino, Hexylamino, 2-Cyanoethylamino oder Bis(2-cyanoethyl)amino.

Reste L<sup>11</sup> und A<sup>5</sup> sind weiterhin z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino, Dipentylamino, Dihexylamino oder N-Methyl-N-ethylamino.

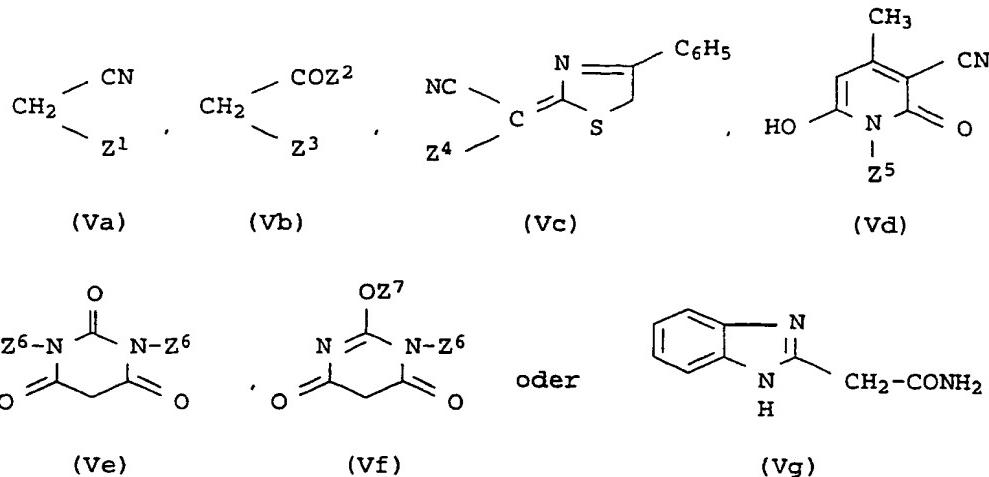
Reste L<sup>12</sup> sind weiterhin z.B. 2-Methoxycarbonylethylthio oder 2-Ethoxycarbonylethylthio.

Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> sind weiterhin z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Reste L<sup>9</sup> sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2- oder 3-Methylthienyl oder 2-, 3- oder 4-Methylpyridyl.

Reste L<sup>1</sup>, L<sup>6</sup> und L<sup>7</sup> sind weiterhin z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl oder Hexanoyl.

Wenn L<sup>1</sup> oder L<sup>7</sup> für den Rest -CH=T stehen, worin T sich von einer CH-aciden Verbindung H<sub>2</sub>T ableitet, können als CH-acide Verbindungen H<sub>2</sub>T z.B. Verbindungen der Formel



in Betracht kommen, wobei

- $Z^1$  Cyano, Nitro,  $C_1-C_4$ -Alkanoyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl,  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, Carboxyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy carbonyl,  $C_3-C_4$ -Alkenyl-oxy carbonyl, Phenoxy carbonyl, Carbamoyl,  $C_1-C_4$ -Mono- oder Dialkylcarbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzthiazol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl oder 2-Hydroxychinoxalin-3-yl,
- $Z^2$   $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $C_3-C_4$ -Alkenyloxy,
- $Z^3$   $C_1-C_4$ -Alkoxy carbonyl,  $C_3-C_4$ -Alkenyloxy carbonyl, Phenylcarbamoyl oder Benzimidazol-2-yl,
- $Z^4$  Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkoxy carbonyl oder  $C_3-C_4$ -Alkenyloxy carbonyl,
- $Z^5$  Wasserstoff oder  $C_1-C_6$ -Alkyl,
- $Z^6$  Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl und
- $Z^7$   $C_1-C_4$ -Alkyl bedeuten.

Dabei ist der Rest der sich von Verbindungen der Formel Va, Vb oder Vc ableitet, worin  $Z^1$  Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkanoyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy carbonyl oder  $C_3-C_4$ -Alkenyloxy carbonyl,  $Z^2$   $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $C_3-C_4$ -Alkenyloxy,  $Z^3$   $C_1-C_4$ -Alkoxy carbonyl oder  $C_3-C_4$ -Alkenyloxy carbonyl und  $Z^4$  Cyano bedeuten, hervorzuheben.

## 10

Besonders hervorzuheben ist dabei der Rest der sich von Verbindungen der Formel Va, Vb oder Vc ableitet, worin Z<sup>1</sup> Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyloxy carbonyl, Z<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyloxy, Z<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl oxycarbonyl und Z<sup>4</sup> Cyano bedeuten.

Reste R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> sind weiterhin z.B. Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxa-decyl, 4,6-Dioxaundecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 4,7,10-Trioxaundecyl oder 4,7,10-Trioxadodecyl.

Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2-Isobutoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 1-Methoxyprop-2-yl, 2- oder 3-Ethoxypropyl oder 2- oder 3-Propoxypropyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaocetyl, 4,7-Dioxaoctyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 2-Cyclohexyloxyethyl, 2- oder 3-Cyclohexyloxypropyl, 2- oder 4-Cyclohexyloxybutyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Butoxycarbonylpropyl, 4-Methoxycarbonylbutyl, 4-Ethoxycarbonylbutyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyano-propyl, 4-Cyanobutyl, 2-Cyclohexylalkyl, 2- oder 3-Cyclohexylpropyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 2-Acetoxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2- oder 3-Acetoxypropyl, Prop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl oder But-3-en-1-yl.

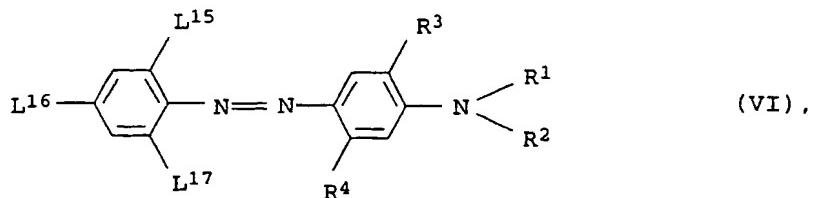
Wenn die Reste R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, bedeuten, so kommen dafür z.B. Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Thiomorpholinyl-S,S-dioxid, Piperazinyl oder N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)piperazinyl, wie N-Methyl- oder N-Ethylpiperazinyl, in Betracht.

Reste R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> sind weiterhin z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, 2-Ethylhexanoyl, Benzoyl, 2-, 3- oder 4-Methylbenzoyl, 2-, 3- oder 4-Methoxybenzoyl oder 2-, 3- oder 4-Chlorbenzoyl.

Von besonderem Interesse sind Monoazofarbstoffe der Formel I, in der D einen Rest der Formel IIq und K einen Rest der Formel IIIa bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel VI

## 11



in der

$L^{15}$  und  $L^{17}$  jeweils Cyano,

$L^{16}$   $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl,

$R^1$  und  $R^2$  jeweils  $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl,

$R^3$  Wasserstoff  $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl oder  $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy und

$R^4$  Wasserstoff,  $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl oder  $C_1\text{-}C_6$ -Alkanoylamino bedeuten.

Wie eingangs schon erwähnt, sind die Azofarbstoffe an sich bekannt und z.B. in Venkataraman (loc. cit.), in der EP-A-201 896, DE-A-3 108 077, US-A-4 843 153, GB-A-1 546 803, EP-A-535 490 oder EP-A-544 153 beschrieben oder können nach den dort genannten Methoden erhalten werden.

Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, in denen 99 % der in der Zubereitung enthaltenen Farbstoffteilchen kleiner sind als 1  $\mu\text{m}$ .

Vorzugsweise verwendet man als Dispergiermittel ein Arylsulfinsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt, das einen Gehalt von 3 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Dispergiermittels, einer oder mehrerer aromatischen oder langketigen aliphatischen Carbonsäuren, deren Salzen, deren Anhydriden oder einer Mischung hieraus aufweist.

Als Arylsulfinsäure-Formaldehyd-Kondensate werden vor allem solche mit einem maximalen Gehalt an Sulfinsäuregruppen von 40 Gew.-% verwendet.

Als Ausgangsprodukt für die Arylsulfinsäuren kommt insbesondere ein Gemisch solcher aromatischer Verbindungen in Betracht, die durch thermische Spaltung eines naphthenischen Rückstandsöls und Fraktionieren der Spaltprodukte erhältlich sind. Die naphthenischen Rückstandsöle fallen beispielsweise beim Cracken von Leichtbenzin an. Sie werden z.B. in der DE-A-2 947 005 als hochsiedende aromatische Kohlenwasserstofföle bezeichnet. Das naphthenische Rückstandsöl wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 1400 bis 1700°C thermisch gespalten. Die Spaltprodukte werden dann einer fraktionierenden Destillation zugeführt. Die bei Normal-

## 12

druck (1013 mbar) von 100 bis 120°C übergehende Fraktion wird gesammelt und als aromatische Verbindung der Sulfonierung zugeführt. Eine solche Fraktion wird bei dem bekannten Acetylen-Öl-Quench-Prozeß üblicherweise als Nebenprodukt erhalten (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, Volume A1, Seiten 107 bis 112).

Diese Aromatenfraktion besteht aus einer Mischung vieler aromatischer Substanzen, deren Struktur und Menge praktisch nicht im einzelnen ermittelt werden kann. Folgende Arylverbindungen sind die hauptsächlichsten Vertreter dieser Aromatenfraktion:

	Gew.-% in der Aromatenfraktion
Naphthalin	30-55
2-Methylnaphthalin	5-15
1-Methylnaphthalin	4-10
Inden	3-10
Diphenyl	1- 5
Methylinden	1- 5
Acenaphthen	1- 4

Die Aromatenfraktion enthält außerdem an identifizierten Bestandteilen in Mengen von 0,1 bis etwa 2 Gew.% folgende Arylverbindungen: Fluoren, Indan, Methylstyrol, Phenanthren, Methylindan, Dimethylnaphthalin, Ethylnaphthalin, Xylole, Tetralin, Styrol, Methylmethylethylbenzol, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Acenaphthylen und Toluol.

Besonders geeignete Arylsulfonsäuren enthalten in der Regel α- und β-Naphthalinsulfonsäuren, wobei das Verhältnis der α- zu den β-Isomeren 20:1 bis 1:8, insbesondere 10:1 bis 1:5 beträgt.

Geeignete aromatische Carbonsäuren oder deren Derivate sind beispielsweise Naphthalincarbonsäure, Naphthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Benzoesäure, Trimellitsäure, Phenylessigsäure, Phenoxyessigsäure, Salicylsäure, p-Hydroxybenzoesäure, Diphenylessigsäure, m-Hydroxybenzoesäure, Benzoltetracarbonsäure oder Säureanhydride, wie Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäureanhydrid oder Naphthalsäureanhydrid.

Geeignete langkettige aliphatische Carbonsäuren sind insbesondere gesättigte oder olefinisch ungesättigte, lineare oder verzweigte aliphatische Monocarbonsäuren mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen natürlichen oder synthetischen Ursprungs,

beispielsweise höhere Fettsäuren wie Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure, oder synthetisch hergestellte Carbonsäuren wie 2-Ethylhexansäure, Isononansäure oder Isotridecan-säure.

Weiterhin sind auch Mischungen von Anhydriden, Mischungen von Carbonsäuren, Mischungen von Salzen der in Betracht kommenden Carbonsäuren sowie Mischungen von Carbonsäuren und Anhydriden von Interesse. Als Salze der genannten Carbonsäuren kommen die Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalikalze in Betracht, die beispielsweise durch Neutralisation dieser Carbonsäuren mit Natronlauge, Kalilauge, Lithiumhydroxid, Soda, Magnesiumcarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Ammoniak oder Alkanolaminen, wie Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin, erhältlich sind.

Besonders bevorzugt werden Natriumbenzoat, Natriumphenylacetat, Natriumsalicylat, Natrium-4-hydroxybenzoat, Natriumterephthalat, Natrium-2-hydroxy-3-naphthalincarboxylat, Naphthalin-1-carbonsäure, Phthalsäureanhydrid oder Benzoesäure in den Dispergiermitteln verwendet.

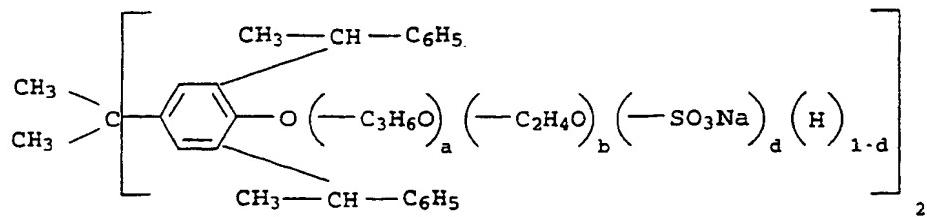
In den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen kommen vorzugsweise solche Dispergiermittel zur Anwendung, die

- A) 50 bis 97 Gew.-%, insbesondere 70 bis 95 Gew.-%, einer oder mehrerer Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate und
- B) 3 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, einer oder mehrerer aromatischen oder langkettigen aliphatischen Carbonsäuren, deren Salzen oder deren Anhydriden oder einer Mischung hieraus enthalten.

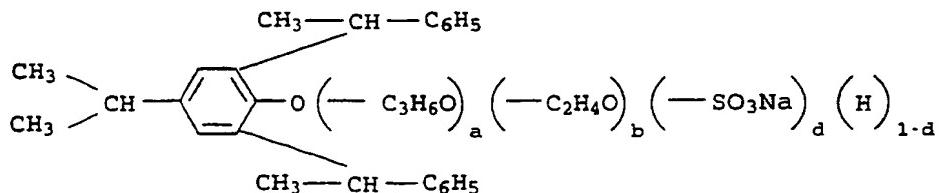
Bei den erfindungsgemäß als Dispergiermittel zur Anwendung gelangenden Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten handelt es sich um an sich bekannte Produkte. Sie sind z.B. in der US-A-5 186 846 beschrieben.

Vorzugsweise verwendet man als wasserlösliche Dispergiermittel auf Basis von oxalkylierten Phenolen, solche der Formel VII oder VIII

14



(VII)



(VIII),

worin

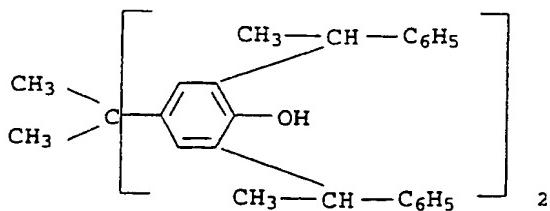
a 0 bis im Mittel 125,

b im Mittel 37 bis 250, wobei im Falle b&gt;37, das Verhältnis b:a mindestens 1:1 ist, und

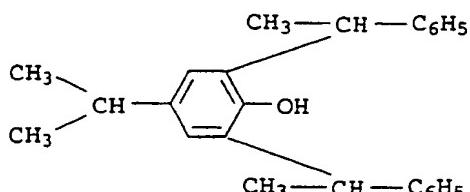
d 0 oder 1 bedeuten, oder deren Gemische

Die Produkte der Formel VII und VIII werden durch Umsetzen der Phenolderivate der Formel IX oder X

15



(IX)



(X)

mit Propylenoxid und folgender Umsetzung des Adduktes mit Ethylenoxid oder durch Umsetzen von IX und/oder X mit Ethylenoxid erhalten. Gegebenenfalls werden die Addukte mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid vollständig oder partiell zu Schwefelsäurehalbester umgesetzt und die erhaltenen Halbester mit alkalisch wirkenden Mitteln neutral gestellt.

Die Phenole der Formel IX und X werden durch Umsetzen von Phenol oder 2,2-(*p,p'*-Bishydroxydiphenyl)propan mit 3 oder 4 mol Styrol in Gegenwart von Säure als Katalysator erhalten. Die Phenole IX und X werden nach bekannten Verfahren zuerst mit Ethylenoxid oder nur mit Ethylenoxid in Gegenwart von sauer oder alkalisch wirkenden Katalysatoren zu den entsprechenden Oxalkylierungsprodukten VII und VIII mit d=0 umgesetzt. Die Oxalkylierung kann z.B. nach dem in der US-A-2 979 528 beschriebenen Verfahren erfolgen. Für den Fall, daß b > 37 ist, muß der Quotient

$$\frac{b}{a} > 1 \text{ sein.}$$

Die Schwefelsäurehalbester werden durch Reaktion der Oxalkylierungsprodukte mit Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid hergestellt, wobei die Menge so gewählt werden kann, daß alle freien Hydroxygruppen oder nur ein Teil sulfatiert wird. Im letzteren Falle entstehen Gemische aus Verbindungen der Formel VII und VIII, die freie und sulfatierte Hydroxygruppen enthalten. Zur Verwendung als Dispergiermittel werden die bei der Umsetzung

erhaltenen Halbester der Schwefelsäure in wasserlösliche Salze überführt. Als solche kommen vorteilhaft die Alkalimetallsalze, z.B. die Natrium- oder Kaliumsalze, in Betracht. Dabei sind im Falle von Chlorsulfonsäure zwei Äquivalente, bei Schwefeltrioxid ein Äquivalent basisch wirkender Verbindungen erforderlich. Als letztere verwendet man zweckmäßigerweise wäßriges Alkalimetallhydroxid. Bei der Neutralisation sollte die Temperatur 70°C nicht überschreiten. Die erhaltenen Salze können in Form von wäßrigen Lösungen oder auch als solche isoliert und in fester Form verwendet werden.

Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen mit Dispergiermitteln, worin a 0 bis im Mittel 2,5, b im Mittel 37 bis 250 und d 0 bis im Mittel 0,5 ist. Ganz besonders bevorzugt sind Zubereitungen mit Mitteln, in denen a 0 bis im Mittel 2,5, b im Mittel 50 bis 100 und d im Mittel 0,5 ist.

Bei den obengenannten Dispergiermitteln handelt es sich um an sich bekannte Verbindungen. Sie sind z.B. aus der US-A-4 218 218 bekannt.

Bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Azofarbstoffe, und 0,5 bis 10 Gew.-% Dispergiermittel enthalten.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die zusätzlich, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Kohlenhydrats und 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, eines Polyalkylenglykols enthalten.

Geeignete Kohlenhydrate, die in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen enthalten sein können, sind z.B. Sorbit oder Glucose.

Geeignete Polyalkylenglykole, die in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen enthalten sein können, sind insbesondere Polyethylen- oder Polypropylenglykole, die beispielsweise ein mittleres Molekulargewicht von 100 bis 1000, vorzugsweise 100 bis 600 und insbesondere ca. 400 aufweisen. Gegebenenfalls können auch Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere zur Anwendung gelangen.

Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffzubereitungen, die zusätzlich, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, eines ein- oder mehrwertigen Alkohols oder deren Mischungen enthalten.

Geeignete ein- oder mehrwertige Alkohole sind in der Regel Alkanmono- oder -polyole, insbesondere Polyole, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome und bis zu 4, vorzugsweise bis zu 3, alkoholische Hydroxygruppen aufweisen. Beispielhaft sind zu nennen Ethan-1,2-diol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Glycerin, Pentan-1,2,5-triol oder Hexan-1,2,6-triol.

Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen können z.B. Hilfsmittel, wie Konservierungsmittel, Antioxidantien, Schaumverhinderungsmittel oder Mittel zur Regulierung der Viskosität sein. Diese Mittel sind an sich bekannt und handelsüblich. Wenn diese Mittel in den erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen zugegen sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel 1 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung.

Weiterhin können in bevorzugten Farbstoffzubereitungen auch Tenside zur Reduzierung zur Oberflächenspannung und zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens im Tintenkopf zur Anwendung gelangen.

Bevorzugte Farbstoffzubereitungen enthalten Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxoalkoholen, Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Ethoxylaten von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenoletersulfaten, Alkylpolyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphonaten, Alkylphosphaten, Alkylphenylphosphaten oder Alkindiolen.

Selbstverständlich beträgt die Summe der Bestandteile in den erfindungsgemäßen Farbstoffpräparationen jeweils 100 Gew.-%. Sofern die Summe der Bestandteile der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen einen Wert ergibt, der kleiner als 100 Gew.-% ist, ist der restliche Bestandteil in der Regel Wasser.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen weisen üblicherweise eine Viskosität von 1 bis 15 mm<sup>2</sup>/sec, vorzugsweise 2 bis 8 mm<sup>2</sup>/sec auf.

Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen beträgt in der Regel 30 bis 70 mN/m, vorzugsweise 30 bis 60 mN/m.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen liegt im allgemeinen bei 2 bis 11, vorzugsweise 6 bis 19.

Die Herstellung der neuen Farbstoffzubereitungen erfolgt auf an sich bekanntem Weg. So kann man den Farbstoff, beispielsweise in Form eines Preßkuchens, zusammen mit dem Dispergiermittel und ge-

gegebenenfalls Polyalkylenglykol in Gegenwart von Wasser mischen und in einer geeigneten Apparatur vordispersieren. Die resultierende Mischung kann dann in einer Mühle behandelt werden, um die gewünschte Größe der Farbstoffteilchen einzustellen. Schließlich kann man die Endeinstellung vornehmen, indem man noch entsprechende Mengen Wasser, gegebenenfalls Polyalkylenglykol, ein- oder mehrwertigen Alkohol und/oder Kohlenhydrate und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel zusetzt und nach dem Mischen mittels eines Siebs, vorzugsweise mit einer Porengröße von 1 µm, filtert.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen eignen sich in vor teilhafter Weise als Tinten im Ink-Jet-Verfahren sowie für den textilen Sublimations-Transferdruck.

Beim Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahldruck-Verfahren) verwendet man üblicherweise wässrige Tinten, die in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht werden. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen als Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren oder für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

Geeignete Substrate für das Ink-Jet-Verfahren sind neben Papier auch die im folgenden aufgeführten Trägermaterialien.

Beim textilen Sublimations-Transferdruck wird ein Muster zunächst auf einem Zwischenträger vorgebildet und anschließend durch Hitzeeinwirkung auf einen Träger übertragen. Der Farbstoff kann sowohl beim Transfer selbst als auch in einem anschließenden Fixier- und Nachbehandlungsprozeß fixiert werden. Dieses Verfahren ist allgemein bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Band A26, Seiten 499 bis 501, beschrieben.

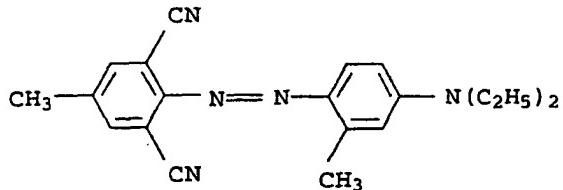
Geeignete Träger sind insbesondere textile Materialien, z.B. Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware oder Non-wovens aus Polyester, modifiziertem Polyester, z.B. anionisch modifiziertem Polyester, Mischgewebe von Polyester mit Cellulose, Baumwolle, Viskose oder Wolle, Polyamid, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen oder Polyvinylchlorid, Polyester mikrofasern oder auch mit Kunststoffen beschichtete Träger, wie Metallfolien, Glas oder Keramik.

Die neuen Farbstoffzubereitungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Ink-Jet-Verfahren zu keiner Verstopfung der Düsen führen. Weiterhin erhält man bei ihrer Anwendung streifenfreie Drucke.

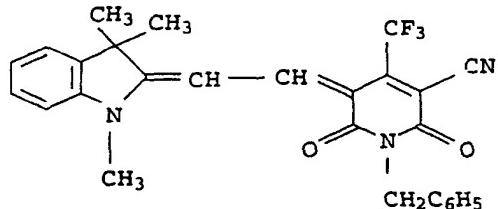
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Folgende Farbstoffe kamen zur Anwendung

Farbstoff Nr. 1



Farbstoff Nr. 2



Dispergiermittel:

Als Dispergiermittel auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes kam ein Produkt zur Anwendung, das zusätzlich noch Benzoesäure enthält und in der US-A-5 186 846 als Beispiel 3 beschrieben ist (Dispergiermittel 1).

Als Dispergiermittel kam weiterhin ein wasserlösliches Dispergiermittel auf Basis von oxalkylierten Phenolen zur Anwendung, das in der US-A-4 218 218 als Beispiel 13 beschrieben ist (Dispergiermittel 2).

## Herstellung der Farbstoffzubereitung (Vorschrift 1)

15 g Farbstoff, 15 g Polyethylenglykol (mittl. Molekulargewicht: 400), 7,5 g Dispergiermittel, 0,37 g 50 gew.-%ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd und 0,75 g 47 gew.-%ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylendiharnstoff werden mit Wasser zum Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt und in einer Mühle angeteigt. Danach wird der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8,5 gestellt.

Anschließend wird die Mischung in einer Rührwerkskugelmühle gemahlen, so daß 99 % der Farbstoffteilchen eine Größe von kleiner 1 µm besitzen.

Zur Endeinstellung werden 26,7 g Mahlgut mit weiteren 4 g Polyethylenglykol (s.o.), 0,1 g 50 gew.-%ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd, 0,3 g 47 gew.-%ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylendiharnstoff und 20 g 70 gew.-%iger wäßriger Sorbitlösung versetzt, mit Wasser bis zu einem Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt, gemischt und über ein Sieb mit einer Porengröße von 1 µm filtriert.

Man erhält die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Farbstoffzubereitungen. (Die Prozentangaben sind jeweils Gewichtsprozente.)

Tabelle 1

	Zubereitung Nr.		
	1	2	3
Farbstoff Nr. 1	4 %	4 %	
Farbstoff Nr. 2			4 %
Dispergiermittel 1	2 %		2 %
Dispergiermittel 2		2 %	
Polyethylenglykol	8 %	8 %	8 %
70 %ige wäßrige Lösung von Sorbit	20 %	20 %	20 %
50 %ige wäßrige Lösung von Glutardialdehyd	0,2 %	0,2 %	0,2 %
4 %ige wäßrige Lösung von Tetramethylolacetylendiharnstoff	0,5 %	0,5 %	0,5 %
vollentsalztes Wasser	65,3 %	65,3 %	65,3 %
Gesamt	100 %	100 %	100 %

## 21

Die Farbstoffzubereitungen weisen die in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten physikalischen und drucktechnischen Eigenschaften auf.

Tabelle 2

	Zubereitung Nr.		
	1	2	3
Oberflächenspannung [mN/m]	55,2	56,3	48,8
Viskosität [mm <sup>2</sup> /sec]	4,2	4,1	
Teilchengrößenverteilung [ $\mu\text{m}$ ] X 50	220	220	
Teilchengrößenverteilung [ $\mu\text{m}$ ] nach Alterung a) X 50	225	225	
Tropfengewicht [ng] 10 Millionen Tropfen Minimum/Maximum	132/141	127/138	65/68
Dispersionsfaktor	> 99	> 99	

## Testmethoden und Bewertungen

## 1) Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde mit dem Digital-Tensiometer K 10 der Fa. Krüss bestimmt. Die in Tabelle 2 angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus 3 Messungen.

## 2) Viskosität

Die Viskosität wurde nach der Ubbelohde Methode (DIN 51662) bestimmt.

## 3) Teilchengrößenbestimmung

Die Teilchengrößenverteilung wurde mit einem CILAS Granulometer HR 850 der Fa. Alcatel gemessen.

## 4) Alterungsstabilität

Die Alterungsstabilität der Zubereitungen (Tinten) wurde wie folgt untersucht:

## 22

Es wurde ein Gefrier-/Wärmebehandlungszyklus (Einfrieren der Tinten für 4 h bei -20°C und anschließende Wärmebehandlung für 4 h bei 70°C) durchgeführt. Dieser Temperaturzyklus wurde jeweils 4 mal durchlaufen.

Nach dem Alterungstest wurde die Teilchengrößenverteilung der belasteten Tinten mit der CILAS-Methode erneut ermittelt.

## 5) Kogationstest

Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten der Tinten während des Druckvorgangs in den Düsen. Die Neigung der Tinten Ablagerungen und Verstopfungen in den Düsen zu bilden, wurde mit nachstehendem Test überprüft.

Als Testgerät wurden ein modifizierter Desk Jet Plus (Bubble Jet-Drucker) der Fa. Hewlett-Packard verwendet.

Zunächst wurde das mittlere Tropfengewicht in Abhängigkeit der, an die Düsen angelegten Spannung ermittelt. Anschließend wurden bei konstanter Spannung 1 Million Impulse an jede Düse gegeben und danach erneut das mittlere Tropfengewicht einer definierten Tropfenanzahl bestimmt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 10 mal wiederholt.

Bei idealem Verhalten der Tinten sollte das mittlere Tropfengewicht über den Versuchszeitraum konstant bleiben.

Die Veränderung des Tropfengewichtes der einzelnen Tinten ist in Tabelle 2 angeführt.

## 6) Dispersionsfaktor

100 ml der entsprechenden Tinte wurden für 7 Tage bei Raumtemperatur in einem Meßzylinder gelagert. Anschließend wurden 10 ml der Dispersion vom Boden und 10 ml von der Oberfläche entnommen und jeweils die Farbstärke photometrisch bestimmt.

Der Dispersionsfaktor errechnet sich aus Farbstärke der oberen Dispersion/Farbstärke der unteren Dispersion x 100 = Dispersionsfaktor.

Ähnlich günstige Ergebnisse werden mit den in der folgenden Tabelle 3 aufgeführten Farbstoffen erzielt.

Tabelle 3

Farbstoff Nr.	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

Farbstoff Nr.	
10	<p>Chemical structure 10: 4-(4-(2-((2-hydroxyethyl)amino)ethyl)phenyl)-4-nitroazobenzene</p>
11	<p>Chemical structure 11: 4-(4-(2-chloroethyl)phenyl)-4-nitroazobenzene</p>
12	<p>Chemical structure 12: 4-(4-(2-(2-acetylaminophenoxy)ethyl)phenyl)-4-nitroazobenzene</p>
13	<p>Chemical structure 13: 4-(4-(2-(2-acetylaminophenoxy)ethyl)phenyl)-4-nitroazobenzene</p>
14	<p>Chemical structure 14: 4-(4-(2-((2-hydroxyethyl)amino)ethyl)phenyl)-4-nitro-2-thienylazobenzene</p>
15	<p>Chemical structure 15: 4-(4-(2-(2-(2-(2-acetylaminophenoxy)ethyl)phenyl)ethyl)phenyl)-4-nitro-2-thienylazobenzene</p>

## Patentansprüche

1. Farbstoffzubereitungen, enthaltend, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Farbstoffe aus der Klasse der Mono- oder Polyazofarbstoffe, die keine sauren Gruppen aufweisen, 0,1 bis 20 Gew.-% eines Dispergiermittels auf Basis eines Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts oder 0,1 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Dispergiermittels auf Basis von oxalkylierten Phenolen und gegebenenfalls Wasser.
2. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung 1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Azofarbstoffe und 0,5 bis 10 Gew.-% Dispergiermittel enthalten.
3. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 0,1 bis 30 Gew.-% eines Kohlenhydrats und 0,1 bis 20 Gew.-% eines Polyalkylenglykols enthalten.
4. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung, 10 bis 90 Gew.-% eines ein- oder mehrwertigen Alkohols oder deren Mischungen enthalten.
5. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 99 % der in der Zubereitung enthaltenen Farbstoffteilchen kleiner sind als 1 µm.
6. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß sie Azofarbstoffe enthalten, mit einer Diazokomponente, die sich von einem Anilin oder von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableitet, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann.
7. Farbstoffzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Azofarbstoffe enthalten, mit einer Kupplungskomponente aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Aminothiazol-, Diaminopyridin- oder Hydroxypyridonreihe.

26

8. Verwendung der Farbstoffzubereitungen gemäß Anspruch 1 als Tinten im Ink-Jet-Verfahren..
9. Verwendung der Farbstoffzubereitungen gemäß Anspruch 1 als Tinten im textilen Sublimations-Transferdruck.

10

15



20

25

30



35

40

45

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP 98/07499

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C09B67/40 C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C09B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 328 485 A (CIBA-GEIGY AG) 16 August 1989 see examples 1-3	1-3,6,7
X	EP 0 625 552 A (MORTON INTERNATIONAL, INC.) 23 November 1994 see examples see column 5, line 15 - line 49	1
X	DE 27 24 951 A (BAYER AG) 7 December 1978 see examples 9,12 see page 11, line 11 - page 14, paragraph 3	1,2,6,7
A	DE 29 40 292 A (ICI LTD.) 8 May 1980 see examples see claim 1	1,2,6,7
	-----	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 April 1999

Date of mailing of the international search report

22/04/1999

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentzaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/07499

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 36 41 677 A (BAYER AG) 9 June 1988 see page 2, line 57 – page 3, line 39 see page 3, line 44 – line 45 see examples 1-5 see claims ----	1,2,4-7
A	EP 0 037 798 A (CIBA-GEIGY AG) 14 October 1981 see page 5, line 8 – line 12 ----	1
A	EP 0 735 109 A (BAYER AG) 2 October 1996 see page 2, line 40 – page 3, line 41 see page 5, line 31 see examples ----	1-7
A	EP 0 655 527 A (SEIREN CO. LTD.) 31 May 1995 see the whole document -----	1,8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 98/07499

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 328485	A	16-08-1989		CH 676367 A AU 615028 B AU 2971089 A JP 1229072 A US 4940469 A		15-01-1991 19-09-1991 10-08-1989 12-09-1989 10-07-1990
EP 625552	A	23-11-1994		AU 662464 B AU 5795194 A BR 9401997 A CA 2120093 A DE 69415720 D JP 2634026 B JP 6329942 A KR 9702215 B US 5603735 A		31-08-1995 01-12-1994 13-12-1994 19-11-1994 18-02-1999 23-07-1997 29-11-1994 25-02-1997 18-02-1997
DE 2724951	A	07-12-1978		BE 867749 A BR 7803520 A CA 1118159 A CH 658359 A FR 2393036 A GB 1589960 A IN 148446 A JP 1432168 C JP 54001332 A JP 62040383 B NL 7805883 A US 4249902 A		04-12-1978 20-02-1979 16-02-1982 14-11-1986 29-12-1978 20-05-1981 28-02-1981 24-03-1988 08-01-1979 27-08-1987 05-12-1978 10-02-1981
DE 2940292	A	08-05-1980		BE 879394 A CH 643876 A FR 2453879 A GB 2035384 A, B JP 1493939 C JP 55054353 A JP 63042673 B US 4270917 A		14-04-1980 29-06-1984 07-11-1980 18-06-1980 20-04-1989 21-04-1980 24-08-1988 02-06-1981
DE 3641677	A	09-06-1988		NONE		
EP 37798	A	14-10-1981		CA 1155111 A JP 56161467 A		11-10-1983 11-12-1981
EP 735109	A	02-10-1996		DE 19511624 A US 5855662 A		02-10-1996 05-01-1999
EP 655527	A	31-05-1995		JP 2747890 B JP 7207205 A US 5782965 A		06-05-1998 08-08-1995 21-07-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 98/07499

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C09B67/40 C09D11/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C09B C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 328 485 A (CIBA-GEIGY AG) 16. August 1989 siehe Beispiele 1-3 ---	1-3,6,7
X	EP 0 625 552 A (MORTON INTERNATIONAL, INC.) 23. November 1994 siehe Beispiele siehe Spalte 5, Zeile 15 - Zeile 49 ---	1
X	DE 27 24 951 A (BAYER AG) 7. Dezember 1978 siehe Beispiele 9,12 siehe Seite 11, Zeile 11 - Seite 14, Absatz 3 ---	1,2,6,7
A	DE 29 40 292 A (ICI LTD.) 8. Mai 1980 siehe Beispiele siehe Anspruch 1 ---	1,2,6,7
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungstermin einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses des internationalen Recherches

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichte

9. April 1999

22/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07499

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 36 41 677 A (BAYER AG) 9. Juni 1988 siehe Seite 2, Zeile 57 - Seite 3, Zeile 39 siehe Seite 3, Zeile 44 - Zeile 45 siehe Beispiele 1-5 siehe Ansprüche ----	1,2,4-7
A	EP 0 037 798 A (CIBA-GEIGY AG) 14. Oktober 1981 siehe Seite 5, Zeile 8 - Zeile 12 ----	1
A	EP 0 735 109 A (BAYER AG) 2. Oktober 1996 siehe Seite 2, Zeile 40 - Seite 3, Zeile 41 siehe Seite 5, Zeile 31 siehe Beispiele ----	1-7
A	EP 0 655 527 A (SEIREN CO. LTD.) 31. Mai 1995 siehe das ganze Dokument -----	1,8

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07499

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 328485 A	16-08-1989	CH AU AU JP US	676367 A 615028 B 2971089 A 1229072 A 4940469 A	15-01-1991 19-09-1991 10-08-1989 12-09-1989 10-07-1990
EP 625552 A	23-11-1994	AU AU BR CA DE JP JP KR US	662464 B 5795194 A 9401997 A 2120093 A 69415720 D 2634026 B 6329942 A 9702215 B 5603735 A	31-08-1995 01-12-1994 13-12-1994 19-11-1994 18-02-1999 23-07-1997 29-11-1994 25-02-1997 18-02-1997
DE 2724951 A	07-12-1978	BE BR CA CH FR GB IN JP JP JP NL US	867749 A 7803520 A 1118159 A 658359 A 2393036 A 1589960 A 148446 A 1432168 C 54001332 A 62040383 B 7805883 A 4249902 A	04-12-1978 20-02-1979 16-02-1982 14-11-1986 29-12-1978 20-05-1981 28-02-1981 24-03-1988 08-01-1979 27-08-1987 05-12-1978 10-02-1981
DE 2940292 A	08-05-1980	BE CH FR GB JP JP JP US	879394 A 643876 A 2453879 A 2035384 A, B 1493939 C 55054353 A 63042673 B 4270917 A	14-04-1980 29-06-1984 07-11-1980 18-06-1980 20-04-1989 21-04-1980 24-08-1988 02-06-1981
DE 3641677 A	09-06-1988	KEINE		
EP 37798 A	14-10-1981	CA JP	1155111 A 56161467 A	11-10-1983 11-12-1981
EP 735109 A	02-10-1996	DE US	19511624 A 5855662 A	02-10-1996 05-01-1999
EP 655527 A	31-05-1995	JP JP US	2747890 B 7207205 A 5782965 A	06-05-1998 08-08-1995 21-07-1998